(19)日本国特許庁(JP)

四公開特許公報(A)

(11)特許出歐公開番号

特開平9-273986

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

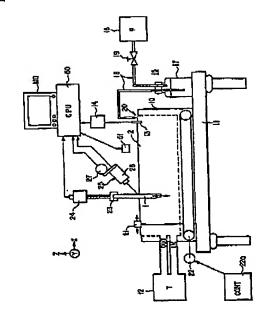
(81) lnt.CL* G 0 1 N 13/02	設別記号 庁内您理番号	FI G01N 13/02	技術发示箇所	
H01L 21/66 29/786 #G02F 1/13	101	H01L 21/65 G02F 1/13 H01L 29/78	L 101 624	
		永福未 永福查審	初求項の数12 OL (全 16 頁)	
(21) 出顧番号	特顯平9-21661	(71) 出國人 0000030 株式会社	社東芝	
(22)出顧日	平成9年(1997)2月4日	(72) 発明者 福永		
(31) 優先梅主張母号 (32) 優先日 (33) 優先權主張国	特額平8-23796 平 8 (1996) 2月 9日 日本(JP)	式会社	以被疾市战争区新战争的33帮地 株束芝生在技術研究所内 命江、武彦 (今6名)	
•				

(54) 【発明の名称】 表面エネルギー分布測定装置及び測定方法

(57)【要約】

【課題】表面エネルギーの面内分布を定量化する装置を 実現することにより、半導体デバイスや液晶ディスプレ イの製造プロセスにおけるプロセス条件を最適化し、安 定した歩留まりを確保する。

【解決手段】表面エネルギー分布測定装置及び測定方法においては、核検基板を水面中に挿入し、核検基板を水面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水面に沿って測定する。この測定を、被検基板を下降または上昇させながら行うことにより、上記パラメータを被検面の全面に亘って測定し、被検面の表面エネルギーの面内分布を算出する。



08/03/2004, EAST Version: 1.4.1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出度公開番号

特開平9-273986

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

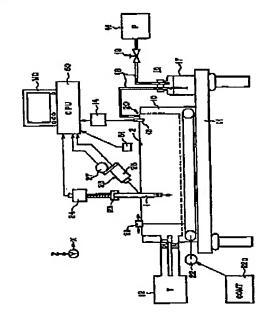
(51) Int.CL*	識別記号 庁内整理番号	F I 技術表示協所
G01N 13/02		GOIN 13/02
HO1L 21/66		HO1L 21/66 L
29/786		G02F 1/13 101
# G02F 1/13	101	H01L 29/78 624
		審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 16 頁)
(21) 出顧番号	特願平9-21861	(71) 出版人 000003078
		株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区場川町72番地
(22) 出版日	平成9年(1997)2月4日	
		(72)発明者 福永 等于 神奈川原横浜市磯子区新磯子町33 沿地 杉
(31) 医先梅主患番号		式会社束芝生产技術研究所内
(32) 優先日	平8 (1996) 2月9日	
(33) 任先指主烈国	日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (546名)
		·

(54) 【宛明の名称】 表面エネルギー分布測定装置及び規定方法

(57)【驳韵】

【課題】表面エネルギーの面内分布を定量化する装置を 実現することにより、半導体デバイスや被品ディスプレ イの製造プロセスにおけるプロセス条件を最適化し、安 定した少留まりを確保する。

【解決手段】表面エネルギー分布理定義
正及び測定方法 においては、被検
芸板を水面中に挿入し、被検
芸板と水 面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラ メータを水面に沿って測定する。この測定を、被検
基板 を下降または上昇させながら行うことにより、上記パラ メータを被検面の全面に亘って測定し、被検面の表面エ ネルギーの面内分布を算出する。



(2)

特闘平9-273986

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】被検面を有する被検基板を浸置するための 液体を、液面を形成するように収納する液だめと、

前記被検基板を支持すると共に、前記液面に対して前記 被検面が交差する状態で前記液だめ内の前記液体に前記 被検基板を没潰するための支持手限と、

前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの 状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に 測定するための測定手段と、

前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動さ 10 せるための移動手段と、

前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出さ れた変換値の、前記被検面上における面内分布を形成す るための分布形成手段と、を具備することを特徴とする 表面エネルギー分布測定装置。

【 請求項2】 前記変換値が前記メニスカスの接触角であ ることを特徴とする論求項1に記載の表面エネルギー分 布測定装置。

【請求項3】前記パラメータが前記液面からの前記メニ スカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が 20 算出されることを特徴とする請求項2に記載の表面エネ ルギー分布測定装置。

 $\sin \theta = 1 - h^2 (\rho \iota - \rho v) s/2\tau \iota v$

ただし、 8:接触角

h:メニスカスの高さ

ρv : 気体の比重

ρι:液体の比重

8:重力の加速度

アLV:気体/液体界面での界面張力

【請求項4】前記被檢基板が透明であり、前記測定手段 30 ただし、 6:接触角 が、可記被検面とは反対側の面から前記被検基板を透か して前記メニスカスの状態を代表する前記パラメータを 測定することを特徴とする諸求項3に記載の表面エネル ギー分布測定装置。

【請求項5】前記測定手段が前記被検面の水平方向の幅 の全体に亘って存在する光検出部を有し、前記幅の全体 に亘るパラメータを一括して検出することを特徴とする 請求項3に記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項6】前記パラメータが前記メニスカスの表面の 曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標(x,2)であ 40 定方法。 り、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを 特徴とする

記載の

表面エネルギー分

介述

を表

 $\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho \iota - \rho v) g/2 \tau \iota v$ θ :接触角 ただし、

pv : 気体の比重

ρι:液体の比重

g: 重力の加速度

γtv:気体/液体界面での界面張力

x:被校面と直角な方向における液体/基板界面からの 50 【発明の詳細な説明】

水平距離

z:液面からの垂直距離

【請求項7】前記測定手段が前記メニスカスに沿って水 平方向に移動可能な光検出部を有することを特徴とする 請求項2、3、4及び6のいずれかに記載の表面エネル ギー分布測定装置。

【請求項8】前記液体の表面張力を検出するための手段 が前記液だめに配設されることを特徴とする請求項1万 至7のいずれかに記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項9】被検面を有する被検券板を液体に浸置する

前記液体の液面に対して前記被検面が交差する状態で、 前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの 状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に 孤定する工程と、

前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動さ せる工程と、

前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出さ れた変換値の、前記被検面上における面内分布を形成す る工程と、を具備することを特徴とする表面エネルギー

【請求項10】前記変換値が前記メニスカスの接触角で あることを特徴とする診求項9に記載の表面エネルギー 分布测定方法。

【請求項11】前記パラメータが前記液面からの前記メ ニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角 が算出されることを特徴とする請求項10に記載の表面 エネルギー分布測定方法。

 $\sin \theta = 1 - h^2 \left(\rho_L - \rho_V \right) g / 2 \tau_{LV}$

h:メニスカスの否さ

ρν:気体の比重 pi: 液体の比型

g:動力の加速度

TLV: 気休/液休界面での界面張力

【韵求項12】前記パラメータが前記メニスカスの表面 の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標(x.z)で あり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されること を特徴とする請求項10に記載の表面エネルギー分布週

 $\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g/2 \gamma_L V$ ただし、 **θ**:接触角

ρマ:気体の比重

ρι:液体の比重

g: 重力の加速度

YLV: 気体/液体界面での界面張力

x:被検面と直角な方向における液体/装板界面からの 水平距離

z:液面からの垩百距離

(3)

3 .

[0001]

【発明の民する技術分野】本装置は半導体デバイスや液 品ディスプレイの製造において、プロセス条件を最適化 し且つ管理を簡易にするために用いられる表面エネルギ 一分布測定装置及び測定方法に関し、特に、液品ディス プレイのTPT及びセル形成プロセスにおいて、洗浄、 表面処理、レジスト逐布や剥離、配向膜塗布や焼成、ラ ビング等の処理を評価するための技術に関する。

100021

【従来の技術】半導体デバイスや液晶ディスプレイの製 10 造において、洗浄、表面処理、レジスト塗布、剥離等の 処理を受ける基板被処理面のぬれ性を制御することは、 目的のデバイス構造やデバイス特性を得るために重要な 要件となる。例えば、液晶ディスプレイにおけるTFT 形成プロセスのように、大型基板上に多くの半導体デバ イスが並ぶ場合には、めれ性の面内分布を均一に確保す ることが求められている。また、通常の液晶セルは、配 **削膜の表面状態を制御することにより、液晶を一定方向** に配向させることを原理上の特徴としている。このた め、安定した配向を得るため、表面エネルギーの均一性 20 [0008] を確保することが重要な課題となっている。

【0003】これまで、基板表面エネルギーを反映する めれ性の評価法としては、「液液法」及び「呼気法」が 用いられてきた。「液滴法」とは、基板上に少量の液滴 (多くの場合水満)を満下したときに生じる液滴と基板 面との接触角を測定するものである。「液溶法」は、接 触角を定量的に測定できることが特徴である反面、流下 した部分の界面での接触角しか求められないという欠点 がある。従って、基板面全面に亘って表面エネルギーを 測定するためには、1流づつ流下、測定の作業を採り返 30 **す必要があり、目的の分解能(液晶ディスプレイでいえ** ば画素サイズ)で面内分布を定量化することは実質的に 困難である。

【0004】一方、「呼気法」は基板全面に水蒸気を接 触させることにより、基板全面に微小な水液を付着させ るものである。基板面内の表面エネルギーの違いにより 付着のしかた(接触角、水消サイズ、水消密度)が異な るため、光散乱特性の違いを目視により判断し、ぬれ性 のムラを見ることができる。この方法は面内分布を一目 に測定できないので、定量的なデータが得られないとい う欠点がある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の表 面エネルギー評価方法では、表面エネルギーの面内分布 を定量的に求めることが困難である。本発明は上記問題 に鑑みてなされたもので、基板の表面エネルギー分布を 基板面内に亘って、定量的に容易に評価する装置及びそ の方法を提供することを目的とする。

特開平9-273986

4

布拠定装置において、被検面を有する被検基板を浸置す るための液体を、液面を形成するように収納する液だめ と、前記被検基板を支持すると共に、前記液面に対して 前記被検面が交差する状態で前記液だめ内の前記液体に 前記被検基板を浸漬するための支持手段と、前記被検面 と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表 するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定するた めの測定手段と、前記液体と前記被検匙板とを垂直方向 に相対的に移動させるための移動手段と、前記パラメー タの測定値若しくは前記測定値から算出された変換値 の、前記被検面上における面内分布を形成するための分 布形成手段と、を具備することを特徴とする。

【0007】本発明の第2の視点は、第1の視点の表面 エネルギー分布測定装置において、前記変換値が前記メ ニスカスの接触角であることを特徴とする。本発明の第 3の視点は、第2の視点の表面エネルギー分布測定装置 において、前記パラメータが前記液面からの前記メニス カスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算 出されることを特徴とする。

 $\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g/2\tau LV$

ただし、 0:接触角 h:メニスカスの高さ

ρν: 気体の比重

ρι:液体の比重

g: 重力の加速度

TEV:気体/液体界面での界面張力

本発明の第4の視点は、第3の視点の表面エネルギー分 布測定装置において、前記被検基板が透明であり、前記 **湖定手段が、前記被検面とは反対側の面から前記被検基** 板を送かして前記メニスカスの状態を代表する前記パラ メータを測定することを特徴とする。

【0009】本発明の第5の視点は、第3の視点の表面 エネルギー分布測定装置において、前記測定手段が前記 被検証の水平方向の幅の全体に亘って存在する光検出部 を有し、前記幅の全体に亘るパラメータを一括して検出 することを特徴とする。

【0010】本発明の第6の視点は、第2の視点の表面 エネルギー分布測定装置において、前記パラメータが前 で見れるという特徴がある反面、水滴を一つ一つ定量的 40 記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次 **元座展(x,z)であり、下記の式に基づいて前記接触** 角が算出されることを特徴とする。

[0011]

 $\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho t - \rho v) g/2 r t v$ **8**:接触角 かかし

ρν: 気体の比重

pi::液体の比重

g:重力の加速度

TLV:気体/液体界面での界面張力

【0006】本発明の第1の視点は、表面エネルギー分 50 x:被検面と直角な方向における液体/ 芸板界面からの

(4)

特闘平9-273986

5

水平距離

z:液面からの垂直距離

本死明の第7の視点は、第2、3、4及び6の視点のいずれかの表面エネルギー分布測定表面において、前記測定手段が前記メニスカスに沿って水平方向に移動可能な光検出部を有することを特徴とする。

【0012】本発明の第8の視点は、第1乃至7の視点のいずれかの表面エネルギー分布測定該型において、前記液体の表面張力を検出するための手段が前記液だめに配設されることを特徴とする。

【0013】本発明の第9の視点は、表面エネルギー分布調定方法において、被検面を有する被検基板を液体に浸済する工程と、前記液体の液面に対して前記被検面が交差する状態で、前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定する工程と、前記液体と前記液性 基板とを垂直方向に相対的に移動させる工程と、前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出された変 換値の、前記被検面上における面内分布を形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0014】本発明の第10の視点は、第9の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記変換値が前記メニスカスの接触角であることを特徴とする。本発明の第11の視点は、第10の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記パラメータが前記液面からの前記メニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

[0015]

 $\sin \theta = 1 - h^2 (\rho \iota - \rho v) g/2 \tau \iota v$

ただし、 θ: 接触角

h:メニスカスの高さ

ρマ : 気体の比重

ρι:液体の比重

g:重力の加速度

TLV:気体/液体界面での界面張力

本発明の第12の視点は、第10の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記パラメータが前記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標(x,z)であり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

[0016]

 $\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g/2 \tau_U$ ただし、 θ :接触角

ρν: 気体の比重

pl:液体の比重

8:重力の加速度

γιv: 気体/液体界面での界面張力

x:被検面と直角な方向における液体/基板界面からの

水平距離

2:液面からの垂直距離

6

[0017]

【発明の実施の形態】本発明は、被検基板の被検面を液体に没したときに生じるメニスカスの基板との接触角の「線」の情報を、被検基板を上昇または下降させることによりメニスカスの位置を時々刻々と変化させ、この「線」の時系列の情報を全面に亘って測定するものである。具体的には、図1(a)に示すように、被検基板1を水等の液体2中に挿入し、液体の液面に生じるメニスカスを測定する。例えば、被校基板と液面との接触角を基板と液面との界面即ち線の情報として測定する。次に、被検基板1を上下方向に移動することにより、基板全面に亘ってメニスカスの状態(この場合角の)を定量的に測定することで、基板全面に亘って表面エネルギー分布状態を定量的に評価することが可能となる。

【0018】図1(b)に示すように、被検基板1を上下方向にスキャンしている時にメニスカスの変化する部分FPが観測されたとする。この場合、「線」の情報を上下方向に連続させることにより、図2に示すように、変化部分FPの「面」の情報であるムラPFPを得ることができる。図2は、メニスカスの状態から接触角のを算出し、接触角の面内分布を可視化した例を示す。

【0019】以下に接触角測定の原理について説明する。図3に示すように、液体2中に被検達板1を挿入すると、気体4、固体(被検基板)1、液体2の3つの状態が接触する3重点において、液体の形状が変化する。この3重点での液体の形状は「メニスカス」3と呼ばれる。メニスカス3が一定の形を保っているとき、気体4/固体1、気体4/液体2、液体2/固体1での界面張力が、メニスカス3の角度のでつり合う。このときの30重点での力の平衡の関係(Youngの式)を以下に示

9.

[0020] $\tau_{SV} = \tau_{LV} \cos\theta + \tau_{SL}$ $\cos\theta = (\tau_{SV} - \tau_{SL}) / \tau_{LV}$

ただし、 ア51:液体/固体界面での界面張力

γιν:気体/液体界面での界面張力

YSV:気体/固体界面での界面張力

8:液体/固体の接触角

界面張力は界面自由エネルギーの面積微分である。即ち、メニスカスの形状を代表するパラメータを測定することは、界面エネルギーの大小関係を測定していることになる。「表面エネルギー」は気体との界面エネルギーである。即ち、メニスカスの形状を代表するパラメータを測定することは、液体をプローブとして表面エネルギーの大小関係を測定していることにほかならない。

【0021】Youngの式においては、メニスカスの形状のパラメータとして接触角のが入っている。接触角の別定方法としては、図3のように3重点から液体界面に沿って接線を引きのを求める方法が最も一般的である。以下に示すメニスカスの高さh(=2(0))と接

50 独角8との関係の式 (Neumann, A. W., Z.

(5)

特別平9-273986

7 Phys. Chem. . 41, 339-352 (196 4)) を用いてのを求めることも可能である。

[0022] 2 (x) = [2 $\tau \text{LV} (1-\sin \theta)/(\rho - \rho \text{V}) \text{g}]^{1/2}$

 $\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g/2 r_{LV}$

ただし、 *θ*:接触角 h:メニスカスの高さ

P9:気体の比重

ρι:液体の比重

g: <u>蛍</u>力の加速度 アLV: 気体/液体界面での界面張力

x:被検面と直角な方向における液体/基板界面からの 水平距離

2:液面からの垂直距離

ここで、(x,z)はメニスカス表面の位置の座標で、 z(x)は被検面からの距離xに存在するメニスカス表面のある位置の液面からの高さを表す。従って、x=0時のzの値が被検而上におけるメニスカス表面の位置、 即ち平らな液面からメニスカスの先端までの高されとなる。気体及び液体の組成、温度、圧力一定の条件のもとで、z(x)はθのみの関数となる。

【0023】メニスカスの表面の曲線形状【複数の (x,z)屋標の組】からのを求める場合には、アルを 同時に求めることが可能である。換言すれば、メニスカ スの表面の曲線形状からのを求めるとは、メニスカス表 面の曲線に沿った複数箇所の2次元座標を測定し、これ に基づいてのを算出することをいう。また、アル測定用 の基板(後に述べるWilhelmy Plate)を 用い、アルに実験値を代入することで測定精度を向上さ

【0025】図4に示すように、液体2中に挿入した被 検整板1が一定位置に保たれているとき、力の平衡が成 立している。このときの基板にかかる力を表す式(Ne umannの式)を示す。 【0026】 $F=Mg-\delta V+L \gamma \iota v \cos \theta$ ただし、 F: 平衡を保つための上向きの力

8

Mg: 重力 δV: 浮力

YLV: 気体/液体界面での界面張力

θ:液体/基板の接触角

L: 基板の周囲長

カの平衡の式において、Mg、Lは定数、δ Vは整板の 浸かっている体積が一定のものとに定数、また τ いにつ 10 いても、液体及び気体の組成(分圧)、温度一定の条件 のもとには定数となり、Fはθのみに依存する。よって Fの測定より θを求めることが可能である。

【0028】以下に接触角測定に必要なハードウェアの 基本構成について説明する。まず、接触角測定に不可欠 な液体及び気体について述べる。測定原理より分かるよ うに、液体及び気体は被検整板の表面エネルギーを測定 するためのプローブにすぎない。 よって、 本発明に用い る液体及び気体の種類は測定原理において限定されるこ とはない。液体としては気体の雰囲気を一定に保つため に揮発性の低いものが望ましい。揮発性の高い液体を用 いる場合には、気体の雰囲気 (温度、分圧)を一定に保 つためのユニットが必要である。気体としては、垫板に 吸着してTsvが変化することを避けるために、不活性気 体が望ましい。取り扱いの容易さを考慮すると、液体と 30 しては水、気体としてはN2 または空気が望ましい。液 体については、アルカン、エチレングリコール、水銀、 液晶を使うこともできる。液体は、温度を一定に保つた めの温润ユニットにつながれていることが望ましい。以 下に、本発明に用いる液体で、常圧の空気との界面張力 が既知であるものについてその値を示す。

【0029】 【我1】

特闘平9-273986

(6)

From-Akerman Senterfitt

10 9 - 分析版主義に用いる業体の20ででの名画を力 好面部力(ஞ்ஜ/ල) - 住台書名 本発明の数 #阿妮力(dyne/ca) 27. 32 23. 92 化合物名 アセトン デカン 1ードデカノール 22. 8 14. 97 22. 27 25. 7 29. 04 26. 05 イソベンタン トルエン 28. 53 エタノール 26. 41 エチルシクロヘキマン ヨーノナノン エチルペンゼン 22. 92 ラナシ 24. 6 26. 71 25. 83 25. 05 エチルメチルケトン 38. 0 29. 23 17. 72 27. 71 ピリグン 1ーオクテノール 2ーオクタノール プチルベンゼン フッ化プチル フルオロペンゼン 4-オクタノール オクタン 25. 43 21. 75 30. 03 2 3. 2ープロバノール 21. キシレン 28. 04 36. 34 27. 29 1-プロゼヘキサン 血ーキシレン 28. 31 83. 44 26. 21 83. 28 プロモペンゼン 1ープロモベ プロモホルム ープロモベンタン ークロロトルエン 91 1-2000442 48 7 1-ヘキサノール 24. ヘキサメチルジシロキサン15. クロロペンゼン 1 ークロロペンタン 25. 06 42 18. 27. 28 クロロホルム ヘフタノール 24. 20. 28. 8 示唆エチル **9**5 ブタン 31 23. ベンゼン 1ーペンタノール 28. 86 ニウエチルベンゼン o - ウエテルペンセン m - ウエチルベンゼン p - ウエチルベンゼン 1. 4 - ウオキサン 1. 1 - リクロロエタン 28. 2 29. 0 ベンチルベンゼン 29. 65 メタノール 33. 55 ヨウ化エチル 28. 83 24. 75 84. 5 24. 95 35. 28 29. 15 ヨウ化プチル シクロヘキサノール ヨウ化プロピル 30. 14 29. 98 ョウ化メチル オジョードヘキサン 43. 54 **ラメチルスルネキシド** 72, 75 484. 2 24. 15 26. 33 具化エナル

1) "Landoit-Romestelle Tabellta" .

【0030】さらに、表面張力の分散力成分(アル d)、双极子成分(アレ P)、水素結合成分(アレ h) てそれぞれの液体について接触角分布を測定することに より、被検基板の表面張力の分散力成分(71 ゜)、双 様子成分(γι ρ)、水素結合成分(γι Δ)を求める ことができる。この用途で使える液体としては、例え *

単化プロビル

#ば、n-ヘキサン、n-ヘキサデカン、αープロモナフ タレン、ヨウ化メチレン、ホルムアミド、水等がある。 が既知の3つ以上の液体を用い、同一の被検基板につい 30 特に水、ヨウ化メチレン、αーブロモナフタレンの3種 の液体を用いることが実用上有効である。以下に、この 3種の液体の20℃における表面張力の各成分を示す。 [0031]

> 【表2】 表面エネルギー d[dyna/cal] p 7 <u>L</u> 7<u>1</u> T L 7 L 1. 3 4. 0 0, 2 42. 4 72. 8 50. 8 29. 1 46. 8 コウケメチレン αープロモナフタレン 44.6

めとしては、不純物(特に金属イオン等)の溶出を避け るための材質を用いる。具体的にはフッ素系の材質また はファ紫系切脂の表面コートを用いることが望ましい。 無アルカリガラスまたは石英ガラスにシラン処理等を施 して疎水化したものも有効である。振動に敏感なメニス カスを測定するため、液だめは防張台の上に載せる。液 表面を常に清浄に保つために、表面の汚染した液を吸い 上げる「液面洗浄ユニット」を設けることが望ましい。 【0033】次に、基板支持ユニットの上下移動機構に

[0032]次に、液だめの素材について述べる。液だ 40%上端を支持するもので、モータにつながれており、些板 を支持した状態で上昇及び下降する機能を有する。測定 中の基板の移動速度は一定とすることを基本とする。基 板の上下移動速度は100 [mm/s]以下、移動速度 のぶれは±0.1[%]以内とすることが望ましい。 【0034】次に、表面エネルギーの分布の表示パラメ ータについて説明する。 本発明においては、 基板の上昇 /下降により、メニスカスの基板における位置をスキャ ンするため、底密には動的な接触角を測定する。基板下 降時の接触角 Baは「前進接触角」、基板上昇時の接触

特開平9-273986

1 1

である。本発明における表面エネルギーの面内分布の表 示方法としては、 θ a、 θ r のいずれか一方を測定し、 hetaa、hetar または $\cos heta$ a、 $\cos heta$ r のいずれか一方の 面内分布として表示することも可能であるし、「前進接 触角」と「後退接触角」の差の平均

(cos θr -cos θa)/2±thtarecos[(cos θr $-\cos\theta a / 2$

の面内分布として表示することも有効である。アレッが既 知の場合には、

 $au_{ exttt{LVCOS}} heta_{ exttt{T}}$, $au_{ exttt{LVCOS}} heta_{ exttt{A}}$, $au_{ exttt{LV}}$ (cos $heta_{ exttt{T}}$ -cos heta 10 a)/2

の3つのパラメータのいずれかで表示することも有効で

【0035】以下に被校基板の表面張力の分散力成分 (γι Φ)、双位子成分(γι Ρ)、水深結合成分(γ L B)の計算方法について述べる。計算式の導出方法に ついては文献(表面限力の理解のために 井元稔茶 高 分子刊行会(1992))を参照されたい。

[0036] γ L (1+cos θ) = 2 (γ L d $\times \gamma$ s d

+71 0 ×75 0 +71 h ×75 h)

71 · 流体の表面張力(分散力成分)

TLP:液体の表面張力(双极子力成分)

71 1 : 液体の表面張力(水素結合成分)

78 d : 固体の表面張力(分散力成分)

78 P : 固体の表面張力(双極子力成分)

76 1: 固体の表面張力(水梁結合成分)

被検注板の各座標について アレ ・ アレ ・ を計 算し、76 °、75 °、75 ° それぞれについて面内分 布を表示することが有効である。

通り、メニスカスの高さを測定する方法、メニスカスの 形状(メニスカスの表面の曲線に沿った複数箇所の2次 元座暦)を測定する方法がある。これらの測定は、光学 的測定部材を用い、メニスカスにおける明るさのコント ラストを叙測することにより行うことができる。

【0038】メニスカスの音さを測定する方法におい て、光学的測定部材が被検面の幅の全体に宜って存在す る光検出部を有する場合は、「線」の情報を一括して得 ることができる。 図5 (a) はメニスカスのエッジ線方 向(メニスカスの先端により規定される実質的に水平な 操における支配的な方向)と平行に配列した複数の光セ ンサ索子らeのグループからの情報をモニタディスプレ イMDで画像処理することにより、「祿」の情報を一括 して得るシステムを示す。 図5 (b) はメニスカスのエ ッジ線方向と平行に光ファイバー6を配置し、光センサ を内蔵するモニタティスアレイMDに「繰」の情報を一 括入力するシステムを示す。

【0039】メニスカスの高さを選定する方法におい て、光学的測定部材が点状の光検出部を有する場合は、 これをメニスカスのエッジ線方向に沿って移動させなが 50 るように配置される。光ファイバーOFの他端部は光セ

ら「点」の情報を逐次入力することにより、「馢」の情 報を得ることができる。例えば、図6に示すように、モ ニタディスプレイMDに接続された単一の光センサ5 を、模方向に移動可能なホルダに支持させ、スキャンニ ング操作可能とする。

12

【0040】一方、メニスカスの形状を測定する方法 は、例えば、メニスカスの表面に対して斜め横から光を 照射し、その反射光を光学的測定部材で検出することに より行うことができる。

【0041】図7 (a)、(b)はその一例の夫々横断 平面図及び縦断側面図を示す。ここでライン光源7がメ ニスカスのエッジ線方向に対して直角に且つ水面に対し て約45度に配設される。 また、 メニスカス表面からの 反射光を受けるように光センサ8が配設される。 ライン 光源7及び光センサ8が対をなした状態で、これらを一 休的にメニスカスのエッジ線方向に移動することによ り、「繰」の情報を得ることができる。なお、ライン光 源7からの光を平行光とすると共に、被検部にのみ光を 照射するようにするため、コリメータレンズ7 a及びス 20 リット7bが配設される。図8 (a)、(b)は光セン サ8に代え、後述のPSDアレイ9を使用した場合の夫

々横断平面図及び縦断側面図を示す。

【〇〇42】光学的測定部材の検出端子としては、フォ トダイオードを用いることが有効である。より具体的に は、2次元に分割されたフォトダイオードを用いた固体 イメージセンサであるCCD (Charge Coup led Device) CPD (Charge Pr iming Device), MOS (MetalOx ide Semiconductor), PSD (Po 【0037】また接触角の固定方法としては、前述の 30 sition Sensitive Detector s) を用いる。

【0043】図8 (a)、(b) に示すように、PSD アレイを用いる場合には、PSDアレイと同等の大きさ のライン光源をエッジ線方向と直角に配置することが望 ましい。この場合、各々のPSDの長辺はエッジ探方向 に沿って配置し、このライン光源と2次元PSDとを一 体としてエッジ樑方向に移動させる。この場合も、検出 場子を支持する部材等をモータに接続し、モータを一定 速度で動かすことによりスキャン操作を行う。

【0044】光ファイバーとして、図9 (a)~(c) に示すような、バンドルファイバーBFを用いることが できる。 図9 (a) はバンドルファイバーBF*の全*体を 示す模式図、図9(b)はその先端の入射口DP内を拡 大して示す報所正面図、図9(c)は入射口DP内にお ける光ファイバーOFの状態を更に拡大して示す機断正 面図である。

【0045】入射口DPを有するケースCA内に複数の 光ファイバーOFが収納される。入射口DPは長さし、 幅Wを有し、その長さLの長辺がメニスカスと平行とな

特別平9-273986

13

ンサSEに接続される。光ファイバーOPは仕切御PP で区切られて規則正しく並べられ、充填利FIにより間 定される。なお、図中FS、FCは夫々光ファイバーの コア及びクラッドを示す。

【0046】本発明において、液面の高さ方向の分解能 は高いことが必要であるが、水平方向はもともと水の重 力の影響で原理上分解能が割限されている。従って、仕 切棚PPにより水平方向に光ファイバーを間引いても、 実質的な問題が生じるようなことはない。

類のうちCCD、CPD、MOSを用いることが有効で ある。光源としては、メニスカス全体を照射可能なもの を用いることが望ましい。 またファイバーとメニスカス との間に、メニスカスのエッジ線方向に沿ってシリンド リカルレンズを追加することにより焦点合わせを行い、 メニスカスの高さ方向の分解能を上げることが有効であ る。光ファイバーの長さは、測定する基板の長さに合わ せて設定する。光ファイバーの幅は100 [μm] 以上 あることが望ましい。

【0048】 [実施例1] 図10は、本発明の表面エネ 20 ローラにより制御される。 ルギー分布測定装置の実施例1のシステム構成を表した ものである。以下に各々の部品について説明する。

【0049】水平な報道面を有する防張台11上に液だ め10が配設されている。 液だめ10はアルミニウムブ ロックをくりぬいて作られ、表面はフッ茶コートされて いる。液だめ10は純水(またはイオン交換水)からな る液体2で消たされ、液体温調ユニット12につながれ ている。液体温調ユニット12は、温度調節機能と循道 機能を持つもので、これにより液だめ10の温度は± 0.5 [℃] の特度で一定に保たれる。

[0050] Wilhelmy Plate13は液体 の表面張力を測定するための板である。Wilhelm y Plate13としては、完全ぬれ性(接触角 θ = 0~)の材質が用いられる。具体的には沪紙、すりガラ スを用いる。このWilhelmy Plate13に かかる力をWilhelmy Plate13につなが れた差勤トランス (またはひずみゲージ) 14により割 定し、すでに述べたNeumannの式に8=0°を代 入した下式

F=Mg-8V+L7LV

アLV:液体の表面張力

F: Wilhelmy Plateが水に没された状態で差動トラン スにかかる力

Mg:Wilhelmy Plateが空気中にある状態で逆動トラン スにかかる力

L : 芸板の水にひたされている周囲長

を用いてアロを求める。 沪祗を用いる場合には8 Vは無 視できる.

【0051】液面洗浄ユニット15は、ロータリーボン プ16と液ピン17とノズル18とを組み合わせたもの 50 5、防振台11、Wilhelmy Plate13及

で、バルブ19を開くことによりノズル18が液体表面 を汚れごと吸い込み、吸い込んだ液を液ピン17にため る。液面洗浄ノズル20の高さを調節することにより、 液面の高さを調節することが可能である。液面の高さと しては、液だめの端面より1-3 [mm] 盛り上がるよ うにする(水の表面張力を利用する)。

14

【0052】液面の洗浄は、延板を水に浸す直前に行 う。 沈浄の際には、 仕切り板21をX軸モータ22をコ ントローラ22aを介して制御することによりWilh 【0047】光センサとしては前述のフォトダイオード 10 elmy Plate13の手前まで移動させ、その状 個で液面洗浄ノズル20で液体表面を汚れごと吸い込 む. Wilhelmy Plate13にかかる力から 計算される水のアレッが表1の値(72.75) に近くな った (=表面の汚れがとれた) ことを確認した後に、再 び仕切り板21をX戦モータ22により液だめ10左端 近傍まで移動させた後に測定に入る。

【0053】被検差板1はその上端を基板支持ユニット 23により保持される。基板支持ユニット23は2軸モ ータ24につながれる。 Z軸モータ24の移動はコント

【0054】メニスカスの形状は、図11に示すように ライン光源25とCCD26とを超み合わせることによ り観測される。ライン光源25とCCD26とは一体と してY軸モータ27につながれ、Z軸モータ24を動か しつつY軸モータ27も動かされる。 Y軸のスキャン選 度はZ軸のスキャン速度に比べ十分大きくなるよう設定 される。Y軸及び2軸における位置及びその位置におけ るメニスカスの形状の情報は画像処理装置を内蔵するC PU50に順次送られ、手段に述べた下式により接触角 30 8が計算される。

[0055] $z(x) = [2\tau v (1-\sin \theta)/(\rho)]$ $L - \rho_V \rangle g]^{1/2}$

z(x)の基準となる液面(z=0)については、レー ザー変位計 51により水平面での液面の高さを測定する ことにより求められる。本実施例においては、Y軸モー タ27のがたつきを補正する目的で、レーザー変位計5 1はCCDにつながれて一体となっていることが望まし

【0056】CCD26からの信号から算出された接触 40 角 8 の「躱」の情報は、Z軸のスキャン操作に従って垂 直方向に順に甚積される。 CPU50は「線」の情報を 薔薇に基づいて、接触角 6 の被検面上における面内分 布、即ち表面エネルギー分布を形成し、これをモニタデ ィスプレイMD上に表示する。

【0057】 [実施例2] 図12は、本発明の表面エネ ルギー分布測定芸酒の実施例2のシステム構成を表した ものである。以下に各々の部品について説明する。

【0058】実施例1と共通である仕切り板21及びそ の制御系、液体温調ユニット12、液面洗浄ユニット1

(9)

特開平9-273986

15

び差動トランス14については説明を省略する。液体と しては、実施例1と同様水を用いている。

【0059】本実施例においては、接触角測定機構とし てメニスカスの高さを測定する。その他については実施 例1と同様である。 メニスカスの高さの測定方法を図1 2、図13、図14に示す。光源としては、芸板と同程 度の長さのライン光源を用いる。ライン光源としては、 φ2-4 [mm] の冷酸極管蛍光灯28に0. 1-1. O [mm] のスリット付き反射カバー29を巻いたもの を用いる。基板としては、ガラス基板などの透明基板を 10 用いる。このライン光源を基板端より入射させることに より空気/基板界面と水/基板界面との屈折率差(n (空気) = 1.0、n (ガラス基板) = 1.5、n (水)=1.33)による全反射角の違いを利用してコ ントラスト差を得、メニスカスの高さを測定する。コン トラストをかせぐ目的で、液だめとしては、フッ素樹脂 (たとえばテフロン、ポリフロン等) の白色素材をくり めいて用いる.

【0060】Y軸及びZ軸における位置及びその位置におけるメニスカスの高さの情報は画像処理装置を内蔵するCPU50に順次送られ、下式により接触角のが計算される。

[0061]

 $\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g/2\tau_LV$ ただし、 h:メニスカスの高さ

ただし、 n: メー人ス pv: 気体の比重

ρι:液体の比重

8:重力の加速度

TLV: 気体/液体界面での界面張力

【0062】 [実施例3] 図15は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例3のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。

【0063】本実施例においても、実施例2と同様、接触角測定機構としてメニスカスの高さを運定する。本実施例の装置は、測定のための光学系を除いて実施例2の装置と同様である。液だめ10の材料として、疎水性が高く且つ白色素材であるテフロンを用い、光源として光ファイバー光源31を用いている。

【0064】本実施例では、液体の表面張力を利用して、液面を流だめ10から盛り上がらせる。また、被検 基板1の裏面1b(被検面1aの反対側)とテフロン望面10aとの距離を数mm以内とすることにより、疎水性の壁面10aの影響で裏面側のメニスカスの高さが被 検面側のメニスカスの高さよりも低くなるようにする。

16

この様にして、透明な被検基板を透かして被検面1a側のメニスカスを裏面1b側から観察できるようにしてい

【0065】また、白色素材の壁面での拡散反射および 基体/液体界面での全反射を利用し、液体関が明るくなることを利用し、十分なコントラストを得ている。更に、CCD26を多数配設することにより、メニスカスの高さを一括入力可能としている。なお、各CCD26と被検垫板1との間にはレンズ32を配設している。CCD26からのメニスカスの高さ情報は、画像処理装置を内蔵するCPU50に順次送られ、実施例2と同様な処理を受けることにより、接触角のの被検面上における面内分布が形成される。

【0066】 [実施例4] 図16は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例4のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。CC Dの入力が光ファイバーであることを除いては実施例2と同様である。光ファイバーとして、図9(a) ~ (c) に示すようなパンドルファイバーBFを用いる。

(と) ピスティバーの長さは被検事板1の長さと同一とし、光ファイバーの幅は1 [mm] とする。

【0067】 2軸位置及びその位置におけるメニスカスの高さの「線」としての情報は画像処理装置に順次送られ、下式により接触的のが計算される。

 $\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_0) g/2\tau L v$

ただし、 A:メニスカスの声を

ρν : 気体の比重

pl:液体の比重

g:重力の加速度

30 アLv: 気体/液体界面での界面張力

[実施例5]図17は、本発明の表面エネルギー分布測定認面の実施例5のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。実施例1と共通である仕切り板21及びその制御系、液体温調ユニット12、液面洗浄ユニット15、防張台11、Wilhelmy Platel3及び差効トランス14については説明を省略する。液体としては、実施例1と同様水を用いる。

【0068】本実施例においては、接触角測定機構として被検基板1にかかる力を測定している。その他については実施例1と同様である。基板にかかる力は、基板支持ユニット23につながれた電子天秤36にかかる荷瓜により測定する。電子天秤36全体はZ軸モータ24につながれる。Z軸モータ24の移動はコントローラにより制御される。Z軸における位置及びその位置において基板にかかる力下の情報は画像処型装置に順次送られる。

【0069】次に基板の浸を方向を90°回転させ、同 様の類定を行う。Fの測定結果を用い下式(Neuma 50 nnの式)から接触角のが計算される。

17

From-Akerman Senterfitt

F=Mg-&V+L7LVCOS 0

ただし、 Mg: 拡板が空気中にある状態での電子天秤

δV: (水中にある基板の体積)×((水の比重) - (基 板の比重)〕

F:基板にかかる力(電子天秤の読み)

L:基板の水に没されている周囲長

アLV:液体の表面張力

次に、実験1から実験3に、本発明の表面エネルギー分 布測定装置を液晶ディスプレイのセル製造ラインにおい*10 面取り)

泗定条件

水温

: 20±0.5(℃)

(10)

乙軸移動速度

: 1.0 (mm/s)

ス軸分解能 3.6(mm)

: 100 (mm/s) Y帕移動速度

乙軸分解能 3.6(㎜)

図18 (a) は実験1において得られた接触角の面内分 布を前進接触角θa を用いて示す。 図18 (b) はP I

はじき部41が発生した基板のPIはじき状態のスケッ チを示す。

【0072】図18(a)、(b)より、前進接触角& a が20°以上でPIはじきが起こることが分かる。即 ち、P I はじきを防ぐためには、前進接触角 a を 2 0 ・未満となるよう管理すればよい。

【0073】 [実験2] 実施例4の表面エネルギー分布※

测定条件 サンプリング

:60回/S

水温

: 20±0.5(℃)

乙軸移動速度

:1.0 [mm/s]

Z軸分解能 0.017[m] Y軸分解能 0.72 (☎)

図19 (a) は実験2において得られた接触角の面内分 30★Z軸移動速度 布を、下式で定義される前進接触角と後退接触角の平均 $heta_{
m av}$ で示す。oxtimes 2 oxtimes 2 oxtimes 2 oxtimes 3 oxtimes 4 oxed 4 oxed示す。

[0075]

 $\theta_{av} = \arccos \left[\left(\cos \theta r - \cos \theta a \right) / 2 \right]$ 図19(a)、(b)より、heta $_{
m av}$ が80 以上でプレチ ルトムラが生じることが分かる。即ち、プレチルトムラ 不良を防ぐためには、 Өөν を80° 未満となるよう管理

すればよい.

【0076】[実験3]実施例5の表面エネルギー分布 40 脚定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけ るラビング工程の評価に用い、液品セル組立後の表示不 良との対応を求めた。被検基板及び測定条件は以下の通 りとした.

【0077】被校基板

360 [mm]×460 [mm], 0.7 も, カラーフィルタ些板(2

測定前に有機溶剤により裏面洗浄

測定条件

水温

: 20±0.5(℃)

*で、不良解析に用いた例を示す。

【0070】 [実験1] 実施例2の表面エネルギー分布 測定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけ るPVA (Polyvinylalchol) 剥離工程 の評価に用い、PI (Polyimide)はじき不良 との対応を求めた。被検症板及び測定条件は以下の通り とした。

18

T-796 P.015/021 F-193

特開平9-273986

【0071】被検垫板

360 [m]×460 [m]. 0.7 も. カラーフィルタ基板(2

Y軸サンプリング数:64 ボイント/LINE Y軸分解能 5.6(ஊ) ※初定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけ るPI (Polyimide) 焼成工程の評価に用い、 液晶セル組立後のプレチルト角のムラとの対応を求め た。プレチルト角とは、液晶の長軸方向と基板とのなす 20 角を意味する。プレチルト角の測定は、日本電子製のレ 一ザー顕微鏡を用いたプレチルト角測定装置により行っ た。被検基板及び測定条件は以下の通りとした。 【0074】被檢裝板

360 (==)×460 (==), 0.7 t, TFT基板(2面取り)

Y軸サンプリング数:500 ボイント/LINE : 50 [mm/s] ラビング方向RDに平行及び垂直の二方向で拠定(図2 2 (a)、(b)參照)

図21 (a)、 (b)に、 基板にかかる力Fを基板の周 囲長Lで割った結果を示す。 これらのグラフにおいて撰 軸は基板の浸水深さDを示す。基板をラビング方向RD と平行に移動した時、周期paで悲板にかかる力が小さ くなる領域が現れた。基板をラビング方向RDと垂直に 移動した時(図21(b))、このような領域は現れな かった。

【0078】図21(a)、(b)における些板の浸水 深さDに対応する傾きから浮力を求め、下式で定義され る前進接触角と後退接触角の平均日。・

 $\cos \theta_{av} = (\cos \theta_T - \cos \theta_a)/2$

を用い、 面内分布として表した結果を図20 (a) 仁示 す。また、図20(b)に、液晶セル粗立後の表示不良 のスケッチを示す。 接触角の異常領域42が表示不良部 43に対応していることが分かる。

[0079]

【発明の効果】以上説明したように本発明による表面エ ★50 ネルギー分布測定装置を用いることにより、半導体デバ (11)

特開平9-273986

19

イスや液晶ディスプレイの製造プロセス、特に大型基板 を用いるプロセスにおいて、デバイス特性から要求され る表面エネルギーの制御を工程毎に最適化することが可 能となる、各工程毎にデバッグ(debug) 処理が可 能なため、プロセス条件の最適化のための立ち上げコス トが下がる。また、量産時において、本発明を抜き取り 検査用、また全数検査に用いることにより、安定した歩 付りを確保することができる.

【図1】(a)、(b)は本発明の表面エネルギー分布 10 アレイ用配向限のラビング条件の評価方法を示す図。 の測定方法を説明するための概念図。

【図2】接触例の面内分布を示す図。

【図3】気体、液体、遊板の三重点での力の平衡を示す 図.

【図4】基板にかかる力を示す図。

[図5] (a)、(b)は本発明の異なる実施の形態に 係る表面エネルギー分布測定装置を示す図。

【図6】本発明の更に別の実施の形態に係る表面エネル ギー分布測定装置を示す図。

【図7】(a)、(b)は本発明の頃に別の実施の形態 20 9…PSDアレイ に係る表面エネルギー分布測定装置の要部を示す傾断平 面図及び総断側面図。

【図8】(a)、(b)は本発明の更に別の実施の形態。 に係る表面エネルギー分布測定装置の製部を示す頼断平 面図及び船断側面図。

【図9】(a)~(c)は光ファイバーとして使用され るバンドルファイバーの構造を示す図。

【図10】本発明の実施例1に係る表面エネルギー分布 測定装置のシステム構成図。

【図11】図10に示す装置におけるメニスカスの形状 30 19…バルブ の観測方法を示す図。

【図12】本発明の実施例2に係る表面エネルギー分布 測定装置のシステム構成図。

【図13】図12に示す装置におけるメニスカスの高さ の測定方法を示す図。

【図14】図12に示す装置のライン発光光源としての 細管蛍光灯の構造を示す図。

【図15】本発明の実施例3に係る表面エネルギー分布 河定装置のシステム構成図。

【図16】本発明の実施例4に係る表面エネルギー分布 40 29…反射カバー 測定装置のシステム構成図。

【図17】本発明の実施例5に係る表面エネルギー分布 測定装置のシステム構成図。

20

【図18】(a)、(b)は実験1における液晶ディス プレイ用基板のP I 前洗浄の評価結果を示す図。

【図19】(a)、(b)は実験2における液晶ディス プレイ用配向股の焼成条件の評価結果を示す図。

【図20】(a)、(b)は実験3における液晶ディス プレイ用配向膜のラビング条件の評価結果を示す図。

【図21】(a)、(b)は実験3における基板にかか る力の測定結果を示す図。

【図22】(a)、(b)は実験3における液晶ディス

【符号の説明】

1…被校延板

2…液体

3…メニスカス

4…気体

5…光センサ

6…光ファイバー

7…ライン光源

8…光センサ

10…液だめ

11…防疑台

12…液体温調ユニット

13-Wilhelmy Plate

14…作動トランス

15…液面洗浄ユニット

16…ロータリーポンプ

17…液ビン

18…ノズル

20…液面洗浄ノズル

21…仕切り板

22…X軸モータ

23…基板支持ユニット

24… Z軸モータ

25…ライン光源

26---CCD

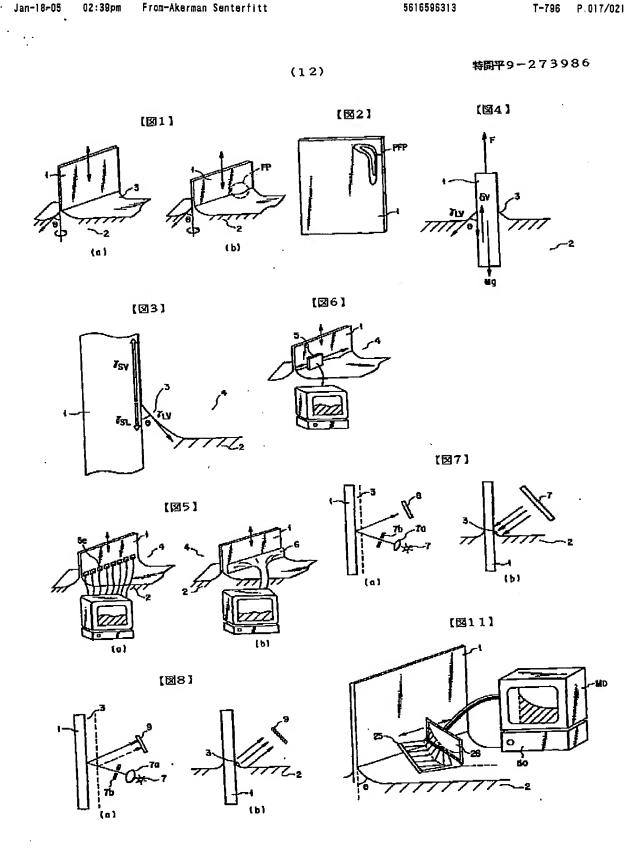
27…Y軸モータ

28…蛍光灯

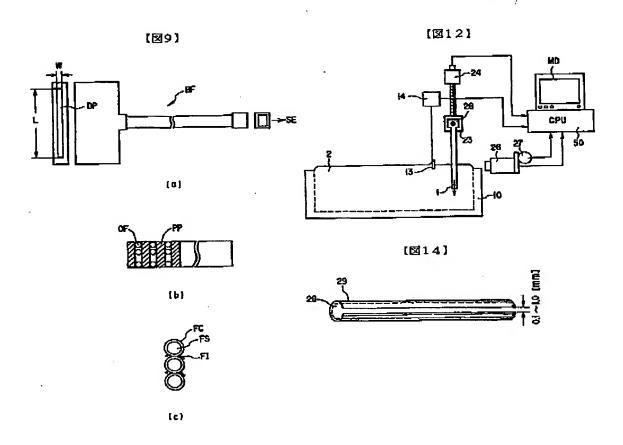
31…光ファイバー光源

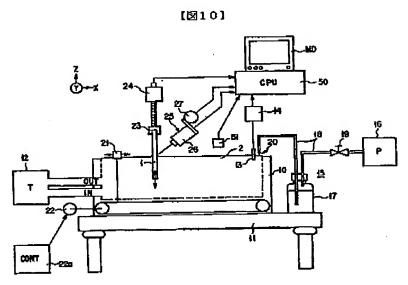
32…レンズ

36…電子天秤



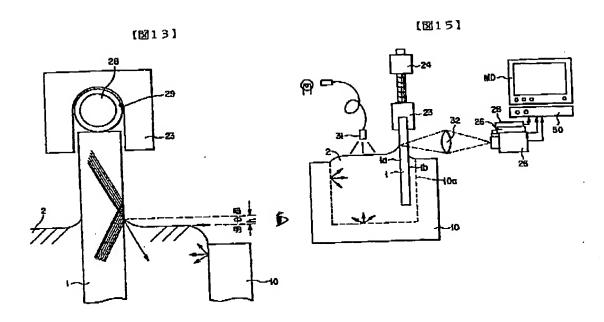
02:39pm

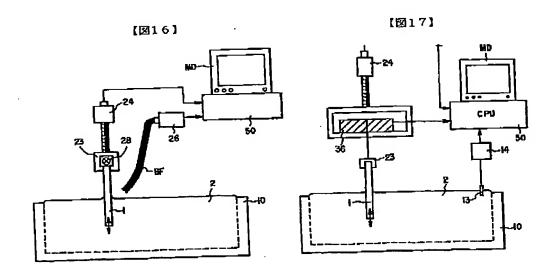


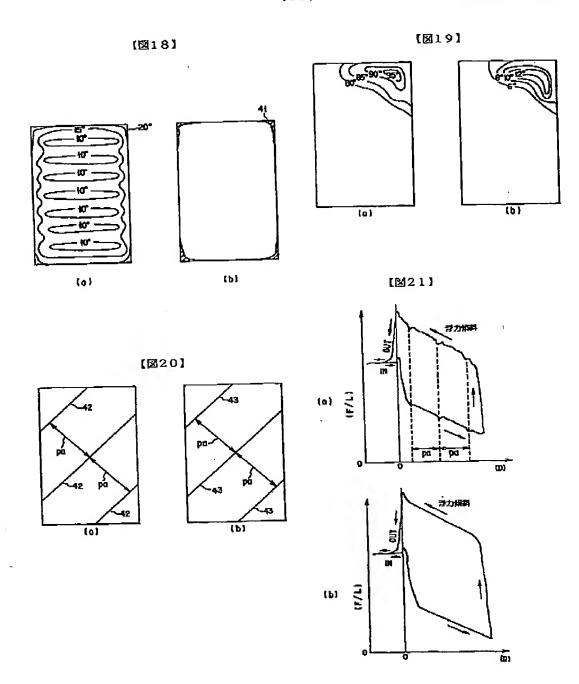


(14)

特開平9-273986







(16)

特開平9~273986



